

(5)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

C 03 C 3/04

C 03 C 13/00

C 03 B 5/16

C 03 B 37/02

C 04 B 31/06

C 04 B 29/04

(10)

Offenlegungsschrift 26 56 002

(21)

Aktenzeichen:

P 26 56 002.1-45

(22)

Anmeldetag:

10. 12. 76

(43)

Offenlegungstag:

15. 6. 78

(30)

Unionspriorität:

(22) (33) (31) —

(54)

Bezeichnung:

Glas hoher Alkalibeständigkeit, aus ihm hergestellte Glasfasern, Verfahren zu ihrer Herstellung und mit Glasfasern bewehrtes Zementerzeugnis

(71)

Anmelder:

Institutul de Cercetari, Proiectari, Tehnologii, Sticla si Ceramica Fina Bucurest, Bukarest

(74)

Vertreter:

Junius, W., Dr., Pat.-Anw., 3000 Hannover

(72)

Erfinder:

Tentulescu, Dumitru, Dr.-Ing.; Cotea, Ion; Filipas, George; Pvelescu, Christian; Nicolescu, Dan; Bukarest

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

265002

PATENTANWALT
DIPL.-PHYS. DR. WALTHER JUNIUS 3 HANNOVER

WOLFSTRASSE 24 · TELEFON (05 11) 83 45 30

8. 12. 1976

Anmelder: INSTITUTUL DE CERCETARI, PROIECTARI,
TEHNOLOGII, STICLA SI CERAMICA FINA BUCURESTI,
B-dul Ion Sulea No. 299-301, Bukarest (Rumänien)

Mein Zeichen: 2366

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Glas,

gekennzeichnet

durch folgende Zusammensetzung:

40 - 75%	SiO_2
0,1 - 10%	CaO
0 - 8%	MgO
3 - 15%	Na_2O
5 - 20%	ZrO_2
0 - 10%	Al_2O_3
maximal 1,5%	Fe_2O_3
maximal 2%	TiO_2
maximal 0,3%	P_2O_5

2. Glasfaser,

gekennzeichnet

durch hohe Alkalibeständigkeit und die Zusammensetzung:

40 - 75%	SiO_2
0,1 - 10%	CaO
0 - 8%	MgO

- 2 -

3 - 15%	Na_2O
5 - 20%	ZrO_2
0 - 10%	Al_2O_3
maximal 1,5%	Fe_2O_3
maximal 2%	TiO_2
maximal 0,3%	P_2O_5

3. Verfahren zur Herstellung von Glas nach Anspruch 1 und Glasfasern nach Anspruch 2 durch Schmelzen in einem Glasschmelzofen und eventuelles anschließendes kontinuierliches Spinnen,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Glasschmelzofen mit einem Glasbehälter von niedriger Tiefe verwendet wird, in dessen Schmelzmasse Elektroden tief eingetaucht sind und der Heizvorrichtungen für das Beheizen der Oberfläche der Schmelzflamme mit einer Gasflamme sowie ein oder zwei Homogenisierungs-Barragen (Sperren oder Wehre für den Glasfluß) aufweist,
daß in diesem Ofen die Glasmasse auf eine Temperatur von über 1.430° gebracht wird, wobei die Oberfläche der Glasschmelze durch Beheizung mit Gasflammen von oben zusätzlich beheizt wird und daß aus dieser flüssigen Schmelze Glasfasern in einer Ziehdüse gezogen werden.
4. Zementerzeugnis, bestehend aus mindestens einem Zuschlagstoff und abgebundenem Zement,
gekennzeichnet

- 3 -

809824 / 0252

2656002

- 3 -

durch eine Bewehrung aus Glasfasern der
Zusammensetzung

40 - 75%	SiO ₂
0,1 - 10%	CaO
0 - 8%	MgO
3 - 15%	Na ₂ O
5 - 20%	ZrO ₂
0 - 10%	Al ₂ O ₃
maximal 1,5%	Fe ₂ O ₃
maximal 2%	TiO ₂
maximal 0,3%	P ₂ O ₅

809824 / 0252

2656002

PATENTANWALT
DIPL.-PHYS. DR. WALTHER JUNIUS 3 HANNOVER

WOLFSTRASSE 24 · TELEFON (05 11) 83 45 30

4

8. 12. 1976

Dr.J/Ha

Meine Akte: 2366

INSTITUTUL DE CERCETARI, PROIECTARI, TEHNOLOGII,
STICLA SI CERAMICA FINA BUCURESTI,
B-dul Ion Sulea No. 299 - 301, Bukarest - Rumänien

Glas hoher Alkalibeständigkeit, aus ihm hergestellte
Glasfasern, Verfahren zu ihrer Herstellung und mit
Glasfasern bewehrtes Zementerzeugnis

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Möglichkeit zu schaffen, Zementerzeugnisse mit Glasfasern zu bewehren.

Die Bewehrung von Zementerzeugnissen mit Fasern ist bekannt. Die überall verwendeten Asbestzementerzeugnisse sind mit in natürlichen Vorkommen gefundenen Asbestzementfasern bewehrt und zeigen, wie Fasern in der Lage sind, einem Zementerzeugnis hohe Stabilität zu geben. Nun sind die natürlichen Vorkommen für Asbestfasern beschränkt. In diesen natürlichen Vorkommen liegen die Asbestfasern in unterschiedlichen Längen vor. Ihre

5
- 2 -

Länge ist jedoch immer klein gegenüber der Länge von künstlich hergestellten Mineralfasern, die z.B. aus Hochofenschlacke hergestellt werden oder gegenüber von Glasfasern. Die Länge der Faser spielt aber eine erhebliche Rolle für die erzielbare Festigkeit und Stabilität eines Zementerzeugnisses.

Aus diesem Grunde hat man versucht, beliebig lang herstellbare Mineralfasern, die aus Hochofenschlacke hergestellt werden, und Glasfasern als Bewehrung in Zementerzeugnissen einzusetzen. Diese Versuche sind aber daran gescheitert, daß die verwendeten Fasern nicht genügend widerstandsfähig gegenüber den alkali-schen Einflüssen von Zementmörteln und Betonwaren. Denn die verwendeten Alkaliglasfasern und auch die verwendeten Borsilikat-Glasfasern vom Typ E zeigten nur kurze Widerstandsperioden gegenüber den alkali-schen Einflüssen von Zementmörtel und Beton.

Da Glasfasern gegenüber Asbestfasern erheblich bessere Eigenschaften haben, versuchte man, sie mit einer Schicht von Polymeren organischer Stoffe zu umhüllen und sie dann als Bewehrungsmaterial in Zementerzeug-nisse einzusetzen. Aber auch diese Versuche sind ge-scheitert, weil die eingesetzten organischen Stoffe vom Polymertyp nur eine Teil-Adhäsion besitzen, was dazu führte, daß immer wieder beim Hantieren mit den Glasfasern sich die Polymerschicht an verschiedenen Stellen der Glasfaser löste, so daß die alkalischen Lösungen aus den Zementmassen Zutritt zur Faser hatten und die Faser in kurzer Zeit zerstörten.

- 3 -

6
- 7 -

Die vorliegende Erfindung schafft nun ein Glas, welches gegen Alkalien hoch widerstandsfest ist und welches in zu Glasfasern versponnenem Zustand als Bewehrung für Zementerzeugnisse hervorragend geeignet ist.

Das Glas und die aus ihm hergestellten Glasfasern haben erfindungsgemäß folgende Zusammensetzung:

40 - 75%	SiO_2
0,1 - 10%	CaO
0 - 8%	MgO
3 - 15%	Na_2O
5 - 20%	ZrO_2
0 - 10%	Al_2O_3
maximal 1,5%	Fe_2O_3
maximal 2%	TiO_2
maximal 0,3%	P_2O_5

Es handelt sich hier um ein Gleichgewichtsphasensystem der Stoffe: $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. In diesem Gleichgewichtsphasensystem können Verunreinigungen, wie Fe_2O_3 , welches aber nicht 1,5 Gewichtsprozent überschreiten darf, TiO_2 , welches aber nur maximal 2 Gewichtsprozent betragen darf und P_2O_5 von maximal 0,3% enthalten sein. Diese Unreinigkeiten sollten nicht in größeren Quantitäten vorhanden sein, da sie die Kristallisationsneigung der Glasschmelze vergrößern und die chemische Stabilität vermindern, die Faserbildung erschweren und den thermischen Gradienten in der geschmolzenen Glasmasse erhöhen. Sie wirken auch korrosiv auf das Platin ein, aus welchem die Spindüsen gefertigt

7
- 4 -

sind. Liegen die Verunreinigungen unterhalb der angegebenen Prozentgrenzen, dann lassen sich Gläser aus diesem System sehr gut zu Fasern verarbeiten, und zwar zu längen Fasern, die kontinuierlich durch Herausziehen aus der Spinneinrichtung erhalten werden.

Für die Herstellung dieses Glases und der aus ihm hergestellten Glasfasern geht man so vor, daß ein Glasschmelzofen mit einem Glasbehälter von niedriger Tiefe verwendet wird, in dessen Schmelzmasse Elektroden tief eingetaucht sind und der Heizvorrichtungen für das Beheizen der Oberfläche der Schmelzflamme mit einer Gasflamme sowie ein oder zwei Homogenisierungs-Barragen (Sperren oder Wehre für den Glasfluß) aufweist, daß in diesem Ofen die Glasmasse auf eine Temperatur von über 1430° gebracht wird, wobei die Oberfläche der Glasschmelze durch Beheizung mit Gasflammen von oben zusätzlich beheizt wird und daß aus dieser flüssigen Schmelze Glasfasern in einer Ziehdüse gezogen werden.

Für das Schmelzen wird eine Temperatur von über 1430° in Anwendung gebracht, während die Temperatur, bei der die Schmelze flüssig ist, bereits bei ungefähr 1100°C liegt.

In der Schmelze vermeidet man einen höheren Gehalt an Eisenoxyden, da diese zu einem hohen thermischen Gradienten führen und in der Schmelzmasse die Gefahr eines Kristallisierens erhöhen. ZrO_2 setzt die Beständigkeit der Glasfaser gegenüber einem Angriff

von alkalischen Medien herab und erhöht die Neigung zur Kristallisation. Da sich ZrO_2 jedoch nicht vollständig in einer Schmelze vermeiden lässt, werden die Fasern bei etwas höherer Temperatur als es bei E-Glas üblich ist, zu Fasern ausgezogen.

Um die Kristallisierungsmöglichkeiten einzuschränken, verwendet man Schmelzöfen mit einem Glasbehälter von niedriger Tiefe, in welchen das Schmelzen durch Einführen durch Elektroden in die Schmelzmasse ausgeführt wird. Verwendet werden vorzugsweise Molibden-elektroden, insbesondere im Falle eines höheren thermischen Gradienten. Die Oberfläche der Glasschmelze wird mit einer Gasflamme erhitzt. Unter diesen Bedingungen gelangt die geschmolzene Glasmasse ohne Kristallisationskeime zur Spinndüse, aus der sie bei genügend hoher Temperatur ausgezogen wird, um eine Kristallisierung in der Ziehdüse zu vermeiden. Für normale Beanspruchungsverhältnisse wird diese Ziehdüse aus einer Legierung Platin-Rodium hergestellt. Die Schmelzöfen haben in der Schmelzzone ungefähr eine Tiefe von 600 mm. Die Beschickung dieser Öfen erfolgt mit einem Rohstoffgemisch, welchem auch Spinnabfall oder Granalien derselben chemischen Zusammensetzung hinzugefügt wird. Die Öfen sind mit einer oder zwei Barragen versehen, um eine gute Homogenisierung der Glaszusammensetzung zu erreichen und um den Durchfluß fester Einschlüsse in der Schmelzmasse zu verhindern. Die Spinndüsen werden unter den Schmelzmasse-Versorgungskanälen in kreuzförmiger oder paralleler Anordnung angebracht.

2656002

- 6 -
9

Die auf diese Weise erzeugten Glasfasern eignen sich in hervorragender Weise als Bewehrungsmaterial für Zementerzeugnisse. Sie weisen eine sehr hohe chemische Stabilität gegenüber alkalischen Medien auf, insbesondere solchen, die bei der Verarbeitung von Zement auftreten. Dabei kann die Verarbeitung des Glasmateriale in Vorrichtungen erfolgen, die sonst für die Verarbeitung von I-Glas zu Glasfasern benutzt werden. Je nach den aufgestellten technischen Bedingungen können die Fasern einen Durchmesser von 3 ~ 15 Micron haben.

809824/0252

*Get translated
IDS*

DERWENT-ACC-NO: 1977-27188Y
DERWENT-WEEK: 197716
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Glass fibres for reinforcing concrete and cement -
contg. silica,
zirconia, alumina, lime and magnesia

PATENT-ASSIGNEE: CENT IND STICLEI CERAMICII FINE[INSTN]

PRIORITY-DATA: 1972RO-0071978 (August 17, 1972)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
BE 849228 A 000	April 1, 1977 N/A	N/A
DE 2656002 A 000	June 15, 1978 N/A	N/A
FR 2376085 A 000	September 1, 1978 N/A	N/A
GB 1573434 A 000	August 20, 1980 N/A	N/A
RO 60932 A 000	September 12, 1978 N/A	N/A

INT-CL (IPC): C03B005/16; C03B037/02 ; C03C003/04 ;
C03C013/50 ;
C04B029/04 ; C04B031/06

ABSTRACTED-PUB-NO: BE 849228A

BASIC-ABSTRACT: Glass fibres comprise compsn. 40-75% SiO₂,
0.1-10% CaO, 0-8%
MgO, 3-15% Na₂O, 5-20% ZrO₂, 0-10% Al₂O₃, 2% max. TiO₂,
0.3% max. P₂O₅. The
TiO₂ and P₂O₅ are regarded as impurities, and another
impurity viz Fe₂O₃ may
also be present.

The compsn. is melted and drawn into continuous fibres
pref. using a relatively
shallow furnace contg. Mo electrodes, the surface of the
molten glass being
heated by a gas flame. The furnace pref. contains one or
two thermal barriers,
i.e. baffles.

Used for reinforcing concrete and cement mortars, and also for replacing asbestos in cement-asbestos products. The new fibres resist corrosion by alkalis without the need for a coating, e.g. a polymer coating. Such polymer coatings are applied to the new fibres but not for corrosion protection. The coatings are used to form a composite fibre and to improve the adhesion between the cement and the fibres.

TITLE-TERMS:

GLASS FIBRE REINFORCED CONCRETE CEMENT CONTAIN SILICA
ZIRCONIA ALUMINA LIME
MAGNESIA

DERWENT-CLASS: F01 L01 L02

CPI-CODES: F01-C07; F01-D09B; F03-D; L01-A01B; L01-A03A;
L01-A03C; L01-A04;
L01-A05; L01-F03; L01-L01; L02-D05;